

PIEZOELECTRIC CERAMIC MATERIALS, BASED ON LEAD-ZIRCONATE-TITANATE (PZT), COMPRISING VALENCE-COMPENSATED COMPLEXES CONTAINING AG

Publication number: DE10231471

Publication date: 2003-06-26

Inventor: HELKE GUENTER (DE)

Applicant: CERAMTEC AG (DE)

Classification:

- **international:** **C04B35/49; C04B35/491; C04B35/493; H01L41/187; H01L41/083; C04B35/49; H01L41/18; H01L41/083; (IPC1-7): C04B35/491; H01L41/187**

- **European:** C04B35/491; C04B35/493; H01L41/187

Application number: DE20021031471 20020712

Priority number(s): DE20021031471 20020712; DE20011048333 20010929

Also published as:

WO03029164 (A3)
WO03029164 (A2)
EP1436239 (A3)
EP1436239 (A2)
US7101490 (B2)

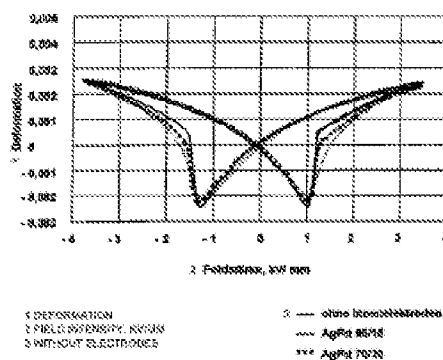
[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE10231471

Abstract of corresponding document: **WO03029164**

The characteristics of piezoceramic multilayer actuators based on lead-zirconate-titanate are determined to a great extent by the compatibility of PZT ceramics having a low sintering temperature with the AgPd internal metallisation during cofiring. It is important to take into consideration that Ag ions in PZT modifications have a high diffusivity at high temperatures (> 800 DEG C) and in addition act as acceptor doping when integrated into the PZT system. The reduction of the fraction of the precious metal palladium, which prevents diffusion, is limited, as silver increasingly diffuses into the piezoceramic as the silver fraction in the internal electrodes increases. According to the invention, Ag<+> ions are used to form valence-compensated compositions of the PZT system. A higher level of deformation is maintained, i.e. the acceptor-donor effect in the system is very similar to that of the PZT system modified conventionally without internal electrodes.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



19 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 102 31 471 A 1**

51 Int. Cl.⁷:
C 04 B 35/491
H 01 L 41/187

21 Aktenzeichen: 102 31 471.3
22 Anmeldetag: 12. 7. 2002
43 Offenlegungstag: 26. 6. 2003

DE 102 31 471 A 1

66 Innere Priorität:
101 48 333. 3 29. 09. 2001

71 Anmelder:
CeramTec AG Innovative Ceramic Engineering,
73207 Plochingen, DE

74 Vertreter:
Dr. Franz Uppena und Kollegen, 53840 Troisdorf

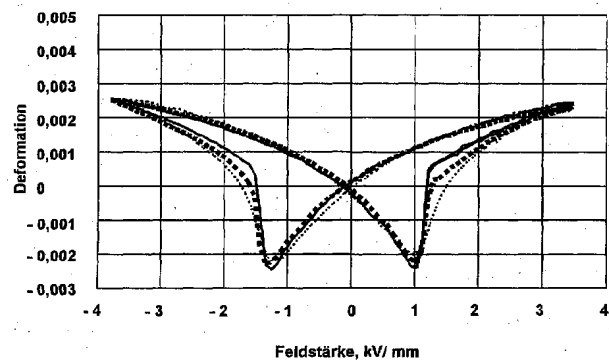
72 Erfinder:
Helke, Günter, Dr., 91207 Lauf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Piezokeramische Werkstoffe auf der Basis von Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) mit valenzkompensierten Ag-haltigen Komplexen

57 Die Eigenschaften piezokeramischer Multilayer-Aktoren auf der Basis von Blei-Zirkonat-Titanat werden in starkem Maße von der Kompatibilität von niedrig sinternder PZT-Keramik mit der AgPd-Innenmetallisierung beim Co-firing bestimmt. Zu beachten ist dabei, dass Ag-Ionen in PZT-Modifikationen bei hohen Temperaturen (> 800°C) eine hohe Diffusivität haben und zudem beim Einbau in das System PZT als Akzeptor-Dotierung wirken. Einer Verringerung des Anteils des Edelmetalls Palladium, das die Diffusion verhindert, sind Grenzen gesetzt, denn mit Erhöhung des Silberanteils in den Innenelektroden diffundiert das Silber in zunehmendem Maße in die Piezokeramik ein.

Erfindungsgemäß wird deshalb der Einsatz von Ag⁺-Ionen zur Bildung von valenzkompensierten Zusammensetzungen des Systems PZT vorgeschlagen. Es bleibt ein hohes Level der Deformation erhalten, d. h. die Akzeptor-Donator-Wirkung im System ist der des herkömmlich modifizierten Systems PZT ohne Innenelektroden sehr ähnlich.



— ohne Innenelektroden
..... AgPd 85/15
--- AgPd 70/30

DE 102 31 471 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft die Modifikation von piezoelektrischen keramischen Werkstoffen auf der Basis von Blei-Zirkonat-Titanat (PZT).

5 [0002] Die Eigenschaften piezokeramischer Multilayer-Aktoren auf der Basis von Blei-Zirkonat-Titanat werden in starkem Maße von der Kompatibilität von niedrig sinternder PZT-Keramik mit der AgPd-Innenmetallisierung beim Cofiring bestimmt.

10 [0003] Zu beachten ist dabei, dass Ag-Ionen in PZT-Modifikationen bei hohen Temperaturen ($> 800^{\circ}\text{C}$) eine hohe Diffusivität haben und zudem beim Einbau in das System PZT als Akzeptor-Dotierung wirken. Eine durch Donator-Ionen, wie Nb^{5+} , nicht oder nur teilweise kompensierte Akzeptor-Substitution kann zu drastischen Änderungen der ferroelektrischen Eigenschaften und damit auch des Deformationsverhaltens von Aktor-Werkstoffen führen. Diesem Effekt ist bei der Auswahl der AgPd-Legierung für die Innenelektroden Rechnung zu tragen. Der Verringerung des Anteils des Edelmetalls Palladium sind Grenzen gesetzt, denn mit Erhöhung des Silberanteils in den Innenelektroden diffundiert das Silber in zunehmendem Maße in die Piezokeramik ein.

15 [0004] Mit der Verwendung der Legierung AgPd 70/30 für die Innenmetallisierung werden noch die Prämissen für die Kompatibilität mit der Piezokeramik im Cofiring-Prozess erfüllt. Ein Pd-Anteil von $\geq 30\%$ bewirkt eine Behinderung der Diffusion von Silber.

20 [0005] Ag-Zusätze zu ursprünglich valenzkompensierten PZT-Modifikationen wirken als Akzeptor-Dotierungen, die das Polungs-Verhalten beeinflussen. Dies hat auch eine Verringerung der Deformation bei anliegendem elektrischen Feld zur Folge. Dementsprechend wird die Deformations-Charakteristik durch eine Vorwegnahme des Eintrags von Ag^{+} -Ionen beim Sintern piezokeramischer Lamine mit AgPd-Innenmetallisierung durch Ag-Zusatz bei der Formulierung der Zusammensetzung von in herkömmlicher Weise modifizierten PZT-Zusammensetzungen nicht stabilisiert.

[0006] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, trotz eines herabgesetzten Pd-Gehalts des Elektrodenwerkstoffs eine Diffusion von Ag in den Keramikwerkstoff weitestgehend zu verhindern.

25 [0007] Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit Hilfe der kennzeichnenden Merkmale der Ansprüche 1 und 2. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung werden in den Unteransprüchen beansprucht.

[0008] Die Erfindung besteht darin, dass in den Modifikationen von piezoelektrischen keramischen Werkstoffen auf der Basis von Blei-Zirkonat-Titanat als valenzkompensierte Zusammensetzungen mit n komplexen Verbindungen in den Vielkomponentensystemen mit der allgemeinen Schreibweise $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-}\Sigma_n\text{AM}'_{\alpha}\text{M}''_{\beta}\text{O}_3$ mit heterovalenten Ionen mindestens ein Ion M'' durch Ag^{+} repräsentiert wird und M' fünfwertige Kationen von Sb, Ta, Nb sind, wobei $n \leq 3$, $\alpha = 1/4$, $\beta = 3/4$, der Anteil der jeweiligen komplexen Verbindungen $\leq 20 \text{ Mol-}\%$ und $\text{A} \equiv \text{A}^{2+}$ ist, besetzt mit Ionen der Elemente Pb, Ba, Ca, Sr.

30 [0009] In den Vielkomponentensystemen mit der allgemeinen Schreibweise $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-}\Sigma_n\text{A}'_{\alpha}\text{A}''_{\beta}\text{BO}_3$ mit heterovalenten Ionen erfolgen die Modifikationen dadurch, dass mindestens ein Ion A'' durch Ag^{+} repräsentiert wird und A' dreiwertige Kationen von Bi, La, Nd sind, wobei $n \leq 3$, $\alpha = \beta = 1/2$, der Anteil der jeweiligen komplexen Verbindungen $\leq 20 \text{ Mol-}\%$ und $\text{B} \equiv \text{B}^{4+}$ ist, besetzt mit Ionen der Elemente Ti, Zr.

35 [0010] Im modifizierten System kommt beispielsweise für eine gekoppelte Substitution von Ag^{+} -Akzeptor-Ionen und Nb^{5+} -Donator-Ionen der hypothetische Komplex $\text{Sr}(\text{Ag}_{0,25}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ in einem System PZT-SAN $(1-y) \text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3\text{-ySr}(\text{Ag}_{0,25}\text{Nb}_{0,75})\text{O}_3$ in Betracht.

40 [0011] Die Zusammensetzung $0,98\text{Pb}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3\text{-}0,02\text{Sr}(\text{Ag}_{0,25}\text{Nb}_{0,75})\text{O}_3$ des Systems PZT-SAN mit einem Ag-Gehalt von 0,178 Gew.-% wurde mit der Modellschubstanz mit der nichtstöchiometrischen Zusammensetzung $0,98\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3\text{-}0,02\text{Sr}(\text{Ag}_{0,00}\text{Nb}_{0,75})\text{O}_3$ ohne Ag^{+} -Ionen zur Akzeptor-Donator-Valenzkompensation verglichen. Die Eigenschaften zeigen, dass es nicht möglich ist, eine Valenzkompensation durch Beseitigung des Akzeptordefizits über die Diffusion von Ag aus den Innenelektroden zu erzielen. Die Deformation der nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung ist wesentlich geringer als die der stöchiometrischen Zusammensetzung.

45 [0012] Anhand eines Ausführungsbeispiels wird die Erfindung näher erläutert. Das Polarisations- und Deformations-Verhalten von Laminaten ohne und mit Innen-Elektroden wurde untersucht. Die Wechselwirkung der modifizierten PZT-Keramiken mit unterschiedlichen AgPd-Legierungen (AgPd 70/30 und AgPd 85/15) beim Cofiring der Lamine wird beurteilt und eine Lösung zur Verringerung des Pd-Gehaltes < 30 aufgezeigt.

50 [0013] Aus der Entwicklung des Systems PZT folgt die Kenntnis effektiver x- und y-Konzentrationen: Die Optimierung von für die Anwendung der modifizierten PZT-Keramiken für Sensoren und Aktoren relevanten Eigenschaften ist in einem engen Konzentrationsbereich von $x = 0,46$ bis $0,49$ für $y = 0,02$ möglich. Dementsprechend wurde in einem Beispiel eine PZT-SAN-Zusammensetzungsreihe $0,98\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3\text{-}0,02\text{Sr}(\text{Ag}_{0,25}\text{Nb}_{0,76})\text{O}_3$ für $x = 0,51$ bis $0,55$ in Schritten von $\Delta x = 0,005$ formuliert und in Mischoxidtechnik synthetisiert.

55 [0014] Bereits bei der Synthese (Sintern) der PZT-SAN-Keramiken zeigte sich bei einer Verringerung der Sintertemperatur auf $T_s \approx 1060^{\circ}\text{C}$ eine verstärkte Wirkung von Ag^{+} -Ionen als Akzeptor-Dotierungen bei gekoppelter Substitution von Nb^{5+} -Donator-Ionen. Die Sintertemperaturen der Piezokeramiken des Systems PZT-SAN liegen im Bereich von 950°C bis 1100°C .

60 [0015] Als Beispiele werden für die Zusammensetzungen $0,98\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3\text{-}0,02\text{Sr}(\text{Ag}_{0,25}\text{Nb}_{0,75})\text{O}_3$ und $0,98\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3\text{-}0,02\text{Sr}(\text{Ag}_{0,25}\text{Nb}_{0,75})\text{O}_3$ aus dieser Zusammensetzungsreihe die charakteristischen funktionellen Eigenschaften (piezoelektrische und dielektrische Koeffizienten) in nachfolgender Tabelle angegeben.

		x = 0,52	x = 0,53
Curietemperatur	$T_c, ^\circ\text{C}$	350	348
Koerzitivfeldstärke	$E_c, 10^6 \text{ V/m}$	1,27	1,11
Permittivität	$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	1959	2077
dielektrischer Verlustfaktor	$\tan \delta \times 10^{-4}$	129	145
planarer elektromechanischer Kopplungsfaktor	k_p	0,62	0,66
Piezomodul	$d_{33}, \text{ pC/m}$	423	498
Reorientierungsdeformation ($E = 3 \cdot 10^6 \text{ V/m}$)	$S_3, \text{ ‰}$	2,09	2,16

Dielektrische und elektromechanische Eigenschaften von PZT-SAN-Keramiken

[0016] Bei der Bildung von valenzkompensierten Zusammensetzungen des Systems PZT-SAN bleibt bei der Polung ein hoher Level der Deformation erhalten.

[0017] Der Einfluss der Diffusion von Silber beim Cofiring der Lamine mit Innenelektroden unterschiedlichen Pd-Gehaltes ist weniger deutlich ausgeprägt. Die Werte der Koerzitivfeldstärke und Deformation sind beispielsweise bei der Zusammensetzung $0,98\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ - $0,02\text{Sr}(\text{Ag}_{0,25}\text{Nb}_{0,75})\text{O}_3$ des Systems PZT-SAN für die beiden Innenmetallisierungen nahezu gleich, wie aus den Fig. 1 und 2 ersichtlich ist.

[0018] Fig. 1 zeigt das Polarisationsverhalten und

[0019] Fig. 2 das Deformationsverhalten von gesinterten Laminaten aus $(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ - $0,02\text{Sr}(\text{Ag}_{0,25}\text{Nb}_{0,75})\text{O}_3$ -Keramiken ohne und mit AgPd-Innenelektroden.

[0020] Durch Verringerung der Diffusion von Silber beim Cofiring von Laminaten mit Innenelektroden ist der Einsatz von AgPd-Legierungen mit verringertem Pd-Gehalt möglich. Die Werte der Koerzitivfeldstärke und der Deformation sind bei der Zusammensetzung von $0,98\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ - $0,02\text{Sr}(\text{Ag}_{0,25}\text{Nb}_{0,75})\text{O}_3$ des Systems PZT-SAN für die Innenmetallisierung AgPd 70/30 und AgPd 85/15 nahezu gleich. Mit dem Einsatz von Ag^+ -Ionen zur Bildung von valenzkompensierten Zusammensetzungen des Systems PZT bleibt ein hoher Level der Deformation erhalten, d. h. die Akzeptor-Donator-Wirkung im System ist der des herkömmlich modifizierten Systems PZT ohne Innenelektroden sehr ähnlich, wie auch aus Fig. 2 ersichtlich.

Patentansprüche

1. Modifikationen von piezoelektrischen keramischen Werkstoffen auf der Basis von Blei-Zirkonat-Titanat als valenzkompensierte Zusammensetzungen mit n komplexen Verbindungen in den Vielkomponentensystemen mit der allgemeinen Schreibweise PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\Sigma_n \text{A}^m \text{M}'_\alpha \text{B}^\beta \text{BO}_3$ mit heterovalenten Ionen, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein Ion M' durch Ag^+ repräsentiert wird und M' fünfwertige Kationen von Sb, Ta, Nb sind, wobei $n \leq 3$, $\alpha = 1/4$, $\beta = 3/4$, der Anteil der jeweiligen komplexen Verbindungen $\leq 20 \text{ Mol-\%}$ und $\text{A} \equiv \text{A}^{2+}$ ist, besetzt mit Ionen der Elemente Pb, Ba, Ca, Sr.

2. Modifikationen von piezoelektrischen keramischen Werkstoffen auf der Basis von Blei-Zirkonat-Titanat als valenzkompensierte Zusammensetzungen mit n komplexen Verbindungen in den Vielkomponentensystemen mit der allgemeinen Schreibweise PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\Sigma_n \text{A}^m \text{B}^\beta \text{BO}_3$ mit heterovalenten Ionen, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein Ion A^m durch Ag^+ repräsentiert wird und A^m dreiwertige Kationen von Bi, La, Nd sind, wobei $n \leq 3$, $\alpha = \beta = 1/2$, der Anteil der jeweiligen komplexen Verbindungen $\leq 20 \text{ Mol-\%}$ und $\text{B} \equiv \text{B}^{4+}$ ist, besetzt mit Ionen der Elemente Ti, Zr.

3. Modifikationen von piezoelektrischen keramischen Werkstoffen auf der Basis von Blei-Zirkonat-Titanat nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Pb-Ion im Basis-System PbTiO_3 - PbZrO_3 (PZT) teilweise, bis zu 10 Mol-%, durch die zweiwertigen Ionen Ba, Ca oder Sr ersetzt ist.

4. Modifikationen von piezoelektrischen keramischen Werkstoffen auf der Basis von Blei-Zirkonat-Titanat, **gekennzeichnet** durch die Grundzusammensetzung $(1-y)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ - $y\text{A}^{2+}(\text{Ag}_\alpha\text{B}_\beta^{5+})\text{O}_3$, wobei A^{2+} besetzt ist mit Ionen der Elemente Pb, Ba, Ca oder Sr und B^{5+} besetzt ist mit Ionen der Elemente Sb, Ta oder Nb und $y = 0,001$ bis 0,10, $x = 0,45$ bis 0,55, $\alpha = 1/4$ und $\beta = 3/4$ ist.

5. Modifikationen von piezoelektrischen keramischen Werkstoffen auf der Basis von Blei-Zirkonat-Titanat nach Anspruch 4, **gekennzeichnet** durch die Grundzusammensetzung $0,98\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ - $0,02\text{Sr}(\text{Ag}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ mit $x = 0,51$ bis 0,55.

6. Modifikationen von piezoelektrischen keramischen Werkstoffen auf der Basis von Blei-Zirkonat-Titanat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **gekennzeichnet** durch Sintertemperaturen der Piezokeramiken des Systems PZT-SAN im Bereich von 950°C bis 1100°C .

7. Modifikationen von piezoelektrischen keramischen Werkstoffen auf der Basis von Blei-Zirkonat-Titanat nach ei-

DE 102 31 471 A 1

nem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch die Verwendung insbesondere für Multilayer-Aktoren.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

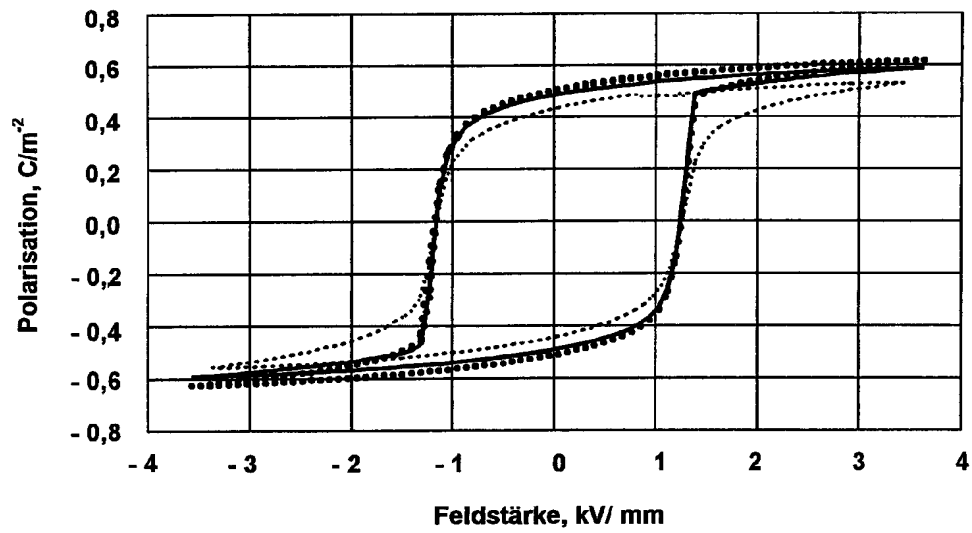


Fig. 1

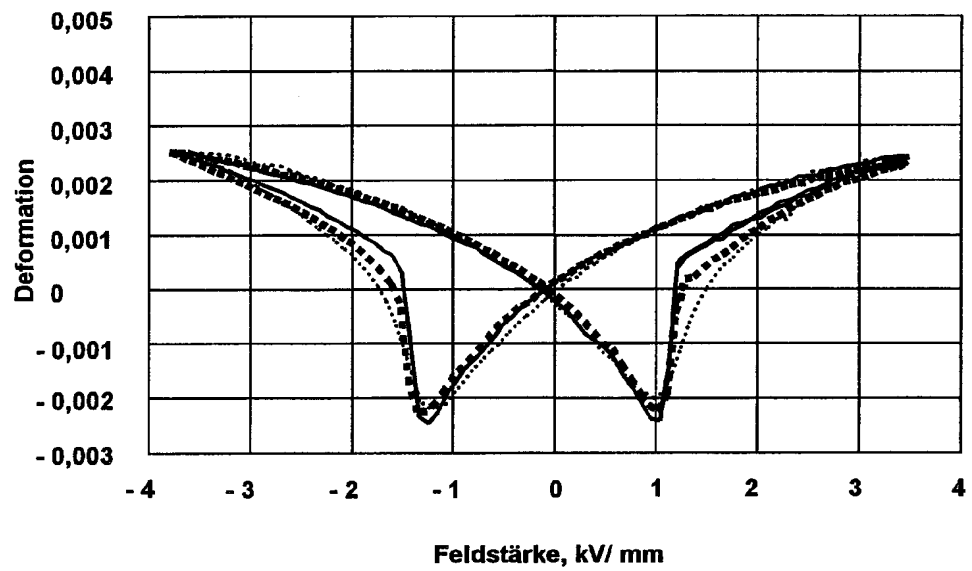


Fig. 2

— ohne Innenelektroden
..... AgPd 85/15
--- AgPd 70/30